

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010170888      \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1995-072141/ 199510

XRAM Acc No: C95-032601

XRPX Acc No: N95-056937

Thin film device for thin film of piezoelectric oscillator-, current collector type IR detector, etc. - comprising platinum@ or gold@ substrate and lead titanate zirconate thin film with rhombohedral crystal structure

Patent Assignee: SEIKO EPSON CORP (SHIH )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 6350154	A	19941222	JP 93137892	A	19930608	199510 B
JP 3341357	B2	20021105	JP 93137892	A	19930608	200275

Priority Applications (No Type Date): JP 93137892 A 19930608

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 6350154	A	6		H01L-041/08	
JP 3341357	B2	5		H01L-041/08	Previous Publ. patent JP 6350154

Abstract (Basic): JP 6350154 A

A rhombohedral system crystal structure lead titanate zirconate film of  $\text{Pb}_{1+y}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_{3+y}$  is formed on a metal film formed substrate. In (I),  $x = 0-0.55$  (exclusive); and  $y = 0-0.5$ . The film has a (111) orientation to the major face vertical direction of the substrate of at least 70%.

The metal film comprises Pt or Au and has a (111) orientation to the major face vertical direction of the substrate.

USE/ADVANTAGE - The device is used for a thin film of a piezoelectric oscillator, a piezoelectric device for a liq. injection system, a semiconductor memory or a current collecting type IR ray detector. The device has enhanced piezoelectric characteristics, ferroelectrics characteristics and current collecting characteristics.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-350154

(43) 公開日 平成6年(1994)12月22日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 41/08				
C 0 1 G 25/00				
H 0 1 L 37/02				
// G 0 1 J 1/02	Y	7381-2G 9274-4M	H 0 1 L 41/08	Z
			審査請求 未請求	請求項の数4 O L (全6頁)

(21) 出願番号 特願平5-137892

(22) 出願日 平成5年(1993)6月8日

(71) 出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(72) 発明者 島田 勝人

長野県諏訪市大和3丁目3番5号セイコー

エプソン株式会社内

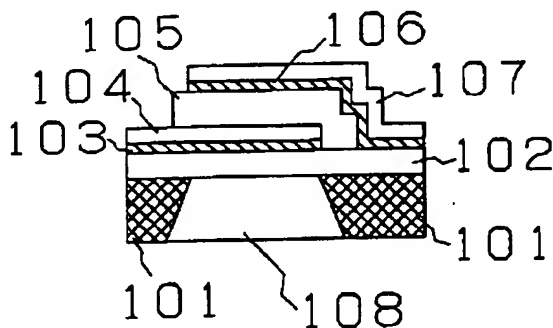
(74) 代理人 弁理士 鈴木 喜三郎 (外1名)

(54) 【発明の名称】 圧電体薄膜素子

(57) 【要約】

【目的】 圧電特性、強誘電体特性、焦電特性を向上することである。

【構成】  $\langle 111 \rangle$  配向 P t 膜が形成された基板上に、化学式が  $P b_{1-x} (Z r_1 T i_{1-x}) O_{3+y}$  で、組成比が、 $0 \leq x < 0.55$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$  の範囲にあり、結晶構造が菱面体晶系のチタン酸ジルコン酸鉛膜であって、前記基板の主面垂直方向に対して、前記チタン酸ジルコン酸鉛膜の  $\langle 111 \rangle$  配向度が70%以上である圧電体薄膜素子。または、 $\langle 100 \rangle$  配向 P t 膜が形成された基板上に、化学式が  $P b_{1-x} (Z r_1 T i_{1-x}) O_{3+y}$  で、組成比が、 $0.55 \leq x < 1$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$  の範囲にあり、結晶構造が正方晶系のチタン酸ジルコン酸鉛膜であって、前記基板の主面垂直方向に対して、前記チタン酸ジルコン酸鉛膜の  $\langle 001 \rangle$  配向度が70%以上である圧電体薄膜素子。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属膜が形成された基板上に、化学式が  $Pb_{1-x}(Zr_xTi_{1-x})O_{3-y}$  で、組成比が、 $0 \leq X < 0.55$ 、 $0 \leq Y \leq 0.5$  の範囲にあり、結晶構造が菱面体晶系のチタン酸ジルコン酸鉛膜であって、前記基板の主面垂直方向に対して、前記チタン酸ジルコン酸鉛膜の〈111〉配向度が70%以上であることを特徴とする圧電体薄膜素子。

【請求項2】 金属膜が、白金(Pt)、金(Au)または、PtまたはAuを主成分とする膜であって、前記基板の主面垂直方向に対して、〈111〉配向膜であることを特徴とする請求項1記載の圧電体薄膜素子。

【請求項3】 金属膜が形成された基板上に、化学式が  $Pb_{1-x}(Zr_xTi_{1-x})O_{3-y}$  で、組成比が、 $0.55 \leq X < 1$ 、 $0 \leq Y \leq 0.5$  の範囲にあり、結晶構造が正方晶系のチタン酸ジルコン酸鉛膜であって、前記基板の主面垂直方向に対して、前記チタン酸ジルコン酸鉛膜の〈001〉配向度が70%以上であることを特徴とする圧電体薄膜素子。

【請求項4】 金属膜が、白金(Pt)、金(Au)または、PtまたはAuを主成分とする膜であって、前記基板の主面垂直方向に対して、〈100〉配向膜であることを特徴とする請求項3記載の圧電体薄膜素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は薄膜圧電振動子、液体噴射装置等の圧電素子、半導体記憶装置、焦電型赤外線検出器等に用いられる強誘電体薄膜装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 本発明にかかわる従来技術は、例えば、特開昭62-252005が開示されている。

【0003】 前記従来技術によると、化学式が  $Pb_{1-x}(Zr_xTi_{1-x})O_{3-y}$  の場合において、組成比が、 $0 \leq X < 0.55$ 、 $Y=0$  の範囲に限定されており、バルクの多結晶体のチタン酸ジルコン酸鉛(PZT)に於いて、結晶構造が正方晶系の化学量論的組成に限定されていた。

【0004】 更に、Zr組成比Xが0から0.55の範囲に限られており、PZTの結晶粒の中のドメインの自発極の75%以上が一方を向いていた。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、前記従来技術を用いた強誘電体薄膜素子には以下に示す問題点が存在する。

【0006】 PZTのPb組成比が  $Pb/(Zr+Ti)=1$  と化学量論的組成であるため、製造方法が困難である。

【0007】 特に、Pbを含む化合物の場合、焼成、焼結、またはスパッタ法等の成膜時の高温処理時にPbOの形で、Pbが抜けやすく、化学量論的組成に制御する

ことは、非常に困難である。

【0008】 更に、ほとんどの圧電素子、半導体記憶装置、焦電型赤外線検出器素子においては、成膜後に分極処理をする事が許されるため、Zr組成比Xが  $0 \leq X < 0.55$  の範囲に限られる必要がない。

【0009】 そこで、本発明はこのような課題を解決するもので、その目的とするところは、最適な結晶配向性及び組成を持ったPZT薄膜を用いて、圧電特性、強誘電体特性、焦電特性を向上することである。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】 上記問題点を解決するために、

(1) 本発明の圧電体薄膜素子は、金属膜が形成された基板上に、化学式が  $Pb_{1-x}(Zr_xTi_{1-x})O_{3-y}$  で、組成比が、 $0 \leq X < 0.55$ 、 $0 \leq Y \leq 0.5$  の範囲にあり、結晶構造が菱面体晶系のチタン酸ジルコン酸鉛膜であって、前記基板の主面垂直方向に対して、前記チタン酸ジルコン酸鉛膜の〈111〉配向度が70%以上であることを特徴とする。

【0011】 (2) 更に、上記金属膜が、白金(Pt)、金(Au)または、PtまたはAuを主成分とする膜であって、前記基板の主面垂直方向に対して、〈111〉配向膜であることが望ましい。

【0012】 あるいは、(3) 本発明の圧電体薄膜素子は、金属膜が形成された基板上に、化学式が  $Pb_{1-x}(Zr_xTi_{1-x})O_{3-y}$  で、組成比が、 $0.55 \leq X < 1$ 、 $0 \leq Y \leq 0.5$  の範囲にあり、結晶構造が正方晶系のチタン酸ジルコン酸鉛膜であって、前記基板の主面垂直方向に対して、前記チタン酸ジルコン酸鉛膜の〈001〉配向度が70%以上であることを特徴とする。

【0013】 (4) 更に、上記金属膜が、白金(Pt)、金(Au)または、PtまたはAuを主成分とする膜であって、前記基板の主面垂直方向に対して、〈100〉配向膜であることが望ましい。

## 【0014】

【実施例】 (実施例1) 以下、本発明の実施例を図面に基づいて説明する。

【0015】 図1は、本発明に従って作成した強誘電体薄膜素子の第1の実施例である薄膜圧電振動子の断面図である。

【0016】 (100) 面単結晶Si基板101に、熱酸化を行い、1μmのSiO<sub>2</sub>膜102を形成する。

【0017】 前記SiO<sub>2</sub>膜102上に、膜厚50ÅのTi層103と膜厚3000ÅのPt下部電極104を直流スパッタリングにより形成した。

【0018】 スパッタは、Ar雰囲気、200℃の基板温度で行った。

【0019】 Pt下部電極104は、Si基板101の主面垂直方向に対して、〈111〉配向している。

【0020】 次にPZT膜105を2μm、高周波スパ

ツタ法により形成した。

【0021】スパッタは、ArとO<sub>2</sub>雰囲気、200℃の基板温度で行った。

【0022】スパッタリングターゲットには、Pb<sub>1+y</sub>(Zr<sub>1</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3+y</sub>を用いた。

【0023】ここで、Y=0.3、X=0.5である。

【0024】次いで、ペロブスカイト結晶構造のPZTを得るために、O<sub>2</sub>雰囲気中、600℃で、3時間熱処理を行った。

【0025】次いで、PZT膜上に膜厚100ÅのTi層106、及び膜厚2000ÅのAu電極107を順次蒸着し、最後に、PZT膜105の下部に於ける単結晶Si基板101にSiO<sub>2</sub>膜102に至るまで開口部108を設け、強誘電体薄膜素子を作成した。

【0026】図2に、代表的なPZT薄膜のX線回折パターンを示す。

【0027】Si基板の反射ピークとPt下部電極の反射ピーク以外は、ペロブスカイト構造のPZTの反射ピークである。

【0028】図2に示された本実施例の過剰鉛組成比Yは、0.05、Zr組成比Xは、0.50であり、〈111〉配向度は、80%であった。

【0029】ここで、〈111〉配向度P(111)は、 $P(111) = I(111) / \sum I(hkl)$ で表す。

【0030】 $\sum I(hkl)$ は、X線回折(XRD)法の高角反射法で、波長にCuK $\alpha$ 線を用いたときの2 $\theta$ が20度~80度のPZTの全回折強度の和を表す。

【0031】具体的には、(100)、(110)、(111)、(210)、(211)、(221)、(310)結晶面反射強度の総和である。

【0032】I(111)は、同じくPZTの(111)結晶面反射強度を表す。

【0033】図3は〈111〉方向に70から100%配向した膜厚2 $\mu$ mのPZT薄膜の圧電定数d<sub>31</sub>のZr組成比X依存性を示す。

【0034】PbO過剰組成比Yは、0.05である。

【0035】図3中に比較のため、バルクPZTの圧電定数も示した。

【0036】図3に示すように、全組成範囲に於いて、バルクのPZTの圧電定数より、70から100%〈111〉配向したPZT薄膜の圧電定数は、大きな値を示した。

【0037】特に、Zr組成比Xが、0から0.55の範囲に於いて、バルクPZTに比較して、飛躍的に大きい値を示した。

【0038】これは、バルクPZTの結晶構造が、この組成範囲で、正方晶系で有るのに対して、配向薄膜の場合は、菱面体晶系となることによると考えられる。

【0039】すなわち、バルクPZTの菱面体晶系組成

の範囲、すなわちZr組成比Xが0.55から1の範囲では、組成比Xが小さいほど圧電定数が大きくなるが、薄膜の場合には、更にXが0から0.55の範囲まで及んであるためだろう。

【0040】図4には、Zr組成比X=0.45に固定した場合の圧電定数d<sub>31</sub>のPbO過剰組成比Y依存性を示す。

【0041】PZT薄膜の膜厚は、同じく2 $\mu$ m、〈111〉配向度は、70から100%である。

【0042】図4に示すように、圧電定数d<sub>31</sub>は、PbOの過剰分Yに大きく依存しており、Yが0より小さいと急激に低下し、Y=0.5より大では、バルクPZT並みまで低下する。

【0043】Yが0.5より大きくなると圧電定数d<sub>31</sub>が小さくなる理由としては、粒界へのPbOの析出であることがわかった。

【0044】従って、Yの範囲は、0以上0.5以下であることが望ましい。

【0045】以上実施例1に於いて、下部電極として、〈111〉配向Ptを用いて説明したが、PZT薄膜の〈111〉配向度が、70%以上となれば良く、Au、Pt-Ir、Pt-Pd、Pt-Ni、Pt-Ti等他の金属膜でも良い。

【0046】更に、実施例1では、薄膜圧電振動子を例に取り説明したが、液体噴射装置、半導体記憶装置、焦電型赤外線検出器等にもそのまま応用できることは自明である。

【0047】(実施例2)以下、本発明の実施例を図面に基いて説明する。

【0048】図5は、本発明に従って作成した強誘電体薄膜素子の第2の実施例の断面図である。

【0049】(100)面単結晶MgO基板201に、高周波スパッタ法により、MgO基板201の主面方向に対して〈100〉配向のPt下部電極202を形成する。

【0050】スパッタは、Ar/O<sub>2</sub>=8/2の雰囲気中、200℃の基板温度で行った。

【0051】次にPZT膜203を2 $\mu$ m、高周波スパッタ法により形成した。

【0052】スパッタは、ArとO<sub>2</sub>雰囲気、700℃の基板温度で行った。

【0053】スパッタリングターゲットには、Pb<sub>1+y</sub>(Zr<sub>1</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3+y</sub>を用いた。

【0054】ここで、Y=0.5、X=0.6である。

【0055】高温スパッタにより、アズースパッタで、ペロブスカイト結晶構造のPZTを得ることができた。

【0056】次いで、PZT膜上に膜厚100ÅのTi層204、及び膜厚2000ÅのAu電極205を順次蒸着し、特性を評価した。

【0057】図6に、代表的なPZT薄膜のX線回折パ

ターンを示す。

【0058】MgO単結晶基板の反射ピークとPt電極の反射ピーク以外は、ペロブスカイト構造のPZTの反射ピークである。

【0059】図6に示された本実施例の過剰鉛組成比Yは、0.10、Zr組成比Xは、0.60であり、 $\langle 001 \rangle$ 配向度は、98%であった。

【0060】ここで、 $\langle 001 \rangle$ 配向度P(001)は、 $P(001) = I(001) / \sum I(hkl)$ で表す。

【0061】図7は $\langle 001 \rangle$ 方向に70から100%配向した膜厚2 $\mu$ mのPZT薄膜の比誘電率 $\epsilon$ のZr組成比X依存性を示す。

【0062】ここで示す比誘電率 $\epsilon$ は、膜厚方向に分極処理した後の膜厚方向の比誘電率である。

【0063】PbO過剰組成比Yは、0.10である。

【0064】図7中に比較のため、バルクPZTの比誘電率 $\epsilon$ も示した。

【0065】図7に示すように、全組成範囲に於いて、バルクのPZTの比誘電率 $\epsilon$ より、70から100% $\langle 001 \rangle$ 配向したPZT薄膜の比誘電率 $\epsilon$ は、大きな値を示した。

【0066】特に、Zr組成比Xが、0.55から1の範囲に於いて、バルクPZTに比較して、飛躍的に大きい値を示した。

【0067】これは、バルクPZTの結晶構造が、この組成範囲で、菱面体晶系で有るのに対して、配向薄膜の場合は、正方晶系となることによると考えられる。

【0068】すなわち、バルクPZTの正方晶系組成の範囲、すなわちZr組成比Xが0から0.55の範囲では、組成比Xが大きいほど比誘電率が大きくなるが、薄膜の場合には、更にXが0.55から1の範囲まで及んであるためだろう。

【0069】図8に、Zr組成比X=0.60に固定した場合の比誘電率 $\epsilon$ のPbO過剰組成比Y依存性を示す。

【0070】PZT薄膜の膜厚は、同じく2 $\mu$ m、 $\langle 001 \rangle$ 配向度は、95から100%である。

【0071】比較のためバルクPZTの比誘電率も示す。

【0072】図8に示すように、比誘電率 $\epsilon$ は、PbOの過剰分Yに大きく依存しており、Yが0より小さいと急激に低下し、Y=0.5より大では、バルクPZT並みまたは、それ以下まで低下する。

【0073】従って、Yの範囲は、0以上0.5以下であることが望ましい。

【0074】以上実施例2に於いて、下部電極として、 $\langle 100 \rangle$ 配向Ptを用いて説明したが、PZT薄膜の $\langle 001 \rangle$ 配向度が、70%以上となれば良く、Au、Pt-Ir、Pt-Pd、Pt-Ni、Pt-Ti等他

の金属膜でも良い。

【0075】以上上記実施例1、2に於いて、圧電膜として、純粋な組成のPZT薄膜を用いて説明したが、勿論若干の不純物が混入されていてもさしつかえない。

【0076】不純物としては、一般的に圧電性を向上するものとして、Nb、La、Ta、Nd、W、Mo、Mn、Ba、Sr、Ca、Bi等があり、15モル%以下を加えることは可能である。

【0077】

10 【発明の効果】以上述べてきたように本発明の圧電薄膜素子は、以下のような効果を有する。最適な結晶配向性及び組成を持ったPZT薄膜を用いることにより、バルクのPZTに比較して飛躍的に、圧電特性、強誘電体特性、焦電特性を向上することができ、更に薄膜であるため、スパッタ法や化学気相成長法等で製造できるので、作成が容易であり、薄膜圧電振動子、液体噴射装置等の圧電素子、半導体記憶装置、焦電型赤外線検出器等に応用することができる。

【図面の簡単な説明】

20 【図1】本発明の実施例における薄膜圧電振動子の断面図。

【図2】本発明の実施例における、PZT薄膜のX線回折パターンの図。

【図3】本発明の実施例及び従来のPZT薄膜の圧電定数 $d_{31}$ のZr組成比X依存性を示す図。

【図4】本発明の実施例及び従来のPZT薄膜の、Zr組成比X=0.45に固定した場合の圧電定数 $d_{31}$ のPbO過剰組成比Y依存性を示す図。

【図5】本発明の実施例における強誘電体薄膜素子の断面図。

【図6】本発明の実施例における、PZT薄膜のX線回折パターンの図。

【図7】本発明の実施例及び従来のPZT薄膜の比誘電率 $\epsilon$ のZr組成比X依存性を示す図。

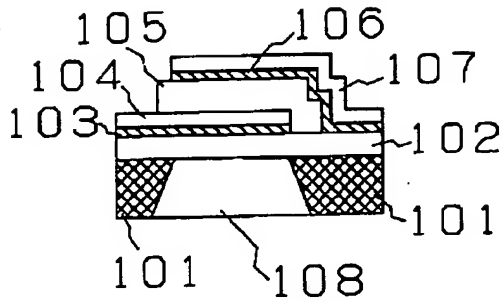
【図8】本発明の実施例及び従来のPZT薄膜の、Zr組成比X=0.60に固定した場合の比誘電率 $\epsilon$ のPbO過剰組成比Y依存性を示す図。

【符号の説明】

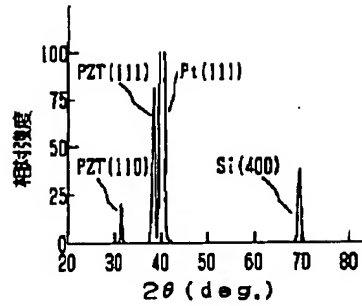
- 101...単結晶Si基板
- 102...SiO<sub>2</sub>膜
- 103...Ti層
- 104...Pt下部電極
- 105...PZT膜
- 106...Ti層
- 107...Au電極
- 108...開口部
- 201...単結晶MgO基板
- 202...Pt下部電極
- 203...PZT膜
- 204...Ti層

205...Au電極

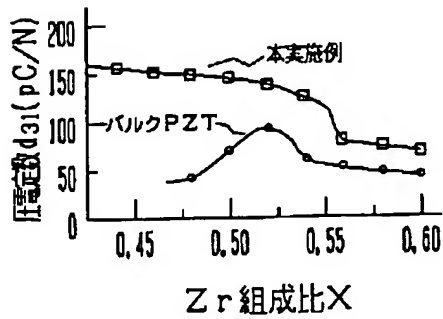
【図1】



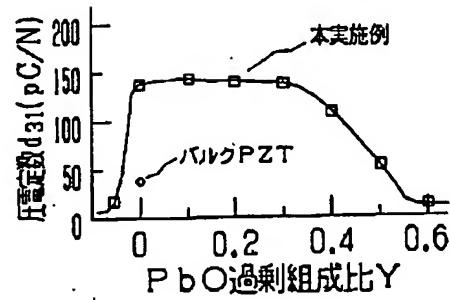
【図2】



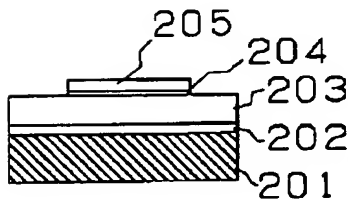
【図3】



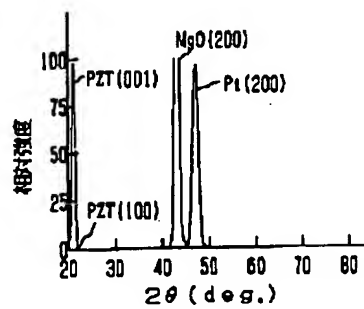
【図4】



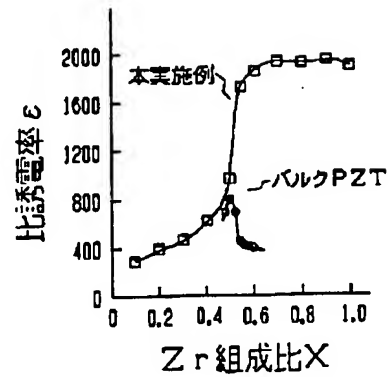
【図5】



【図6】



【図7】



(6)

特開平6-350154

【図8】

